

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DETERGENT COMPOSITION AND BASE BEADS THEREFOR

Patent number: JP57159898
 Publication date: 1982-10-02
 Inventor: JIYON JIEROOMU GURETSUKUSETSU; SUU
 UIRUSON JIYORUDAANO; SEIMOORU GUREI
 Applicant: COLGATE PALMOLIVE CO
 Classification:
 - international: C11D1/66; C11D3/02
 - european:
 Application number: JP19820030478; 19820226
 Priority number(s): US19810238619; 19810226

Also published as:

JP57173000 (A)
 BE892283 (A)
 BE892282 (A)

Abstract not available for JP57159898

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Spray dried base beads for detergent compositions containing zeolite, bentonite and polyphosphate

Patent number: US5024778
Publication date: 1991-06-18
Inventor: GRECSEK JOHN J (US)
Applicant: COLGATE PALMOLIVE CO (US)
Classification:
- international: C11D3/14; C11D7/16; C11D17/00
- european: C11D3/10; C11D3/12G2D1; C11D3/12G2F; C11D11/02
Application number: US19840645463 19840829
Priority number(s): US19840645463 19840829; US19810238619 19810226;
US19830523642 19830815; US19810332004 19811218;
US19810279550 19810701

Abstract of US5024778

Free flowing, zeolite-containing spray dried beads, useful for the manufacture of a particulate built synthetic nonionic detergent composition of reduced zeolite deposition characteristics due to the presence of bentonite and a low content of water soluble silicate or the absence of such silicate, include about 5 to 60% of water softening aluminosilicate (zeolite), about 2 to 40% of bentonite, about 5 to 60% of polyphosphate and up to about 5% of water soluble silicate. Preferably, for least zeolite deposition on the fabrics of laundry washed with the detergent composition, the spray dried beads contain no soluble silicate. Normally the moisture content of the beads will be in the range of about 3 to 12%, not being so high as to interfere with the flowability thereof (and of detergent compositions based on the beads) and not so low as to diminish the moisture content of the bentonite to a point at which it becomes less effective as an anti-deposition agent for the zeolite or zeolite-silicate aggregate and does not disperse readily in wash water. In addition to the polyphosphate, which serves as a very effective builder in these products, other water soluble builders may also be present. The invention also relates to nonionic detergent compositions based on such beads, which may be made by spraying such a nonionic detergent onto the beads so that it is absorbed by them.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list

91 family members for:

JP57159898

Derived from 63 applications.

- 1 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: AT69082 A - 1988-10-15
- 2 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: AT69182 A - 1988-10-15
- 3 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: AT388172B B - 1989-05-10
- 4 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: AT388173B B - 1989-05-10
- 5 BASE BEADS FOR DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: AU549000 B2 - 1986-01-09
- 6 SPRAY DRIED BASE BEADS AND DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: AU549122 B2 - 1986-01-16
- 7 SPRAY DRIED BASE BEADS AND DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: AU8028282 A - 1982-09-02
- 8 BASE BEADS FOR DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: AU8028382 A - 1982-09-02
- 9 DETERGENT COMPOSITION AND BASE BEADS THEREFOR**
Publication info: BE892282 A1 - 1982-08-25
- 10 DETERGENT COMPOSITION AND BASE BEADS THEREFOR**
Publication info: BE892283 A1 - 1982-08-25
- 11 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: BR8200996 A - 1983-01-04
- 12 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: BR8200997 A - 1983-01-04
- 13 SPRAY DRIED BASE BEADS AND DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: CA1174935 A1 - 1984-09-25
- 14 BASE BEADS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: CA1188953 A1 - 1985-06-18
- 15 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: CH648590 A5 - 1985-03-29
- 16 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: CH652416 A5 - 1985-11-15
- 17 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: DE3206265 A1 - 1982-11-04
DE3206265 C2 - 1987-04-09
- 18 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: DE3206379 A1 - 1982-12-02
DE3206379 C2 - 1991-03-07
- 19 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: DK83382 A - 1982-08-27
DK160885B B - 1991-04-29
DK160885C C - 1991-10-21
- 20 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: DK85782 A - 1982-08-27
DK159933B B - 1990-12-31
DK159933C C - 1991-05-27

esp@cenet Family list view

1/2 ページ

Family list

91 family members for:

JP57159898

Derived from 63 applications.

- 21 UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BOLITAS SECADAS DE PULVERIZACION QUE FLUYEN LIBREMENTE, UTILES COMO DETERGENTE.**
Publication info: ES509903D D0 - 1983-04-01
ES8305410 A1 - 1983-07-01
- 22 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: ES509904D D0 - 1983-04-01
ES8305412 A1 - 1983-07-01
- 23 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: FR2500474 A1 - 1982-08-27
FR2500474 B1 - 1987-02-27
- 24 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: FR2500475 A1 - 1982-08-27
FR2500475 B1 - 1985-06-28
- 25 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: GB2095274 A - 1982-09-29
GB2095274 B - 1984-11-21
- 26 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: GB2097419 A - 1982-11-03
GB2097419 B - 1985-04-17
- 27 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: GR76027 A1 - 1984-08-03
- 28 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: GR76028 A1 - 1984-08-03
- 29 BASE BEADS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: HK36190 A - 1990-05-18
- 30 BASE BEADS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: IE52739 B1 - 1988-02-03
IE820433L L - 1982-08-26
- 31 A PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF FREE FLOWING SPRAY DRIED BEADS FOR DETERGENT**
Publication info: IN161821 A1 - 1988-02-06
- 32 DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: IN161830 A1 - 1988-02-06
- 33 METHOD FOR THE MANUFACTURE OF FREE FLOWING SPRAY DRIED BASE BEADS FOR DETERGENT**
Publication info: IN163581 A1 - 1988-10-15
- 34 DETERGENT COMPOSITION**
Publication info: IN163590 A1 - 1988-10-15
- 35 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: IT1147643 B - 1986-11-19
IT8247865D D0 - 1982-02-25
- 36 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: IT1147644 B - 1986-11-19
IT8247866D D0 - 1982-02-25
- 37 DETERGENT COMPOSITION AND BASE BEADS THEREFOR**
Publication info: JP1761751C C - 1993-05-28
JP4045560B B - 1992-07-27
JP57159898 A - 1982-10-02
- 38 DETERGENT COMPOSITION AND BASE BEADS THEREFOR**
Publication info: JP1795715C C - 1993-10-28
JP4006760B B - 1992-02-06
JP57173000 A - 1982-10-25
- 39 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: MX158565 A - 1989-02-15
- 40 MEJORAS A COMPOSICION DETERGENTE DE FLUJO LIBRE**

esp@cenet Family list view

1/2 ページ

Family list

91 family members for:

JP57159898

Derived from 63 applications.

- 41 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: NL8200804 A - 1982-09-16
- 42 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: NL8200805 A - 1982-09-16
- 43 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: NO153736B B - 1986-02-03
NO153736C C - 1986-05-14
NO820589 A - 1982-08-27
- 44 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: NO158351B B - 1988-05-16
NO158351C C - 1988-08-24
NO820590 A - 1982-08-27
- 45 BASE BEADS FOR BUILDING NON-IONIC DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: NZ199773 A - 1984-11-09
- 46 BEADS FOR DETERGENTS OR FOR BUILDING DETERGENTS**
Publication info: NZ199774 A - 1984-12-14
- 47 Base beads for manufacture of detergent composition**
Publication info: PH26195 A - 1992-03-18
- 48 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: PH26460 A - 1992-07-27
- 49 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: PT74486 A - 1982-03-01
PT74486 B - 1983-09-01
- 50 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: PT74487 A - 1982-03-01
PT74487 B - 1983-11-23
- 51 Spray dried base beads and detergent compositions**
Publication info: SE452629 B - 1987-12-07
SE452629 C - 1988-03-17
- 52 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: SE452773 B - 1987-12-14
SE452773 C - 1988-03-24
- 53 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: SE502089 C2 - 1995-08-14
- 54 SPRAYTORKAT BERARMATERIAL I FORM AV PERLOR SAMT DETERGENTKOMPOSITIONER**
Publication info: SE8201147 A - 1982-08-27
- 55 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: SE8201170 A - 1982-08-27
- 56 Base beads for manufacture of detergent compositions**
Publication info: SE8703474 A - 1987-09-08
SE8703474D D0 - 1987-09-08
- 57 Spray dried base beads for detergent compositions containing zeolite, bentonite and polyphosphate**
Publication info: US5024778 A - 1991-06-18
- 58 Spray dried base beads for detergent compositions containing zeolite, bentonite and polyphosphate**
Publication info: US5080820 A - 1992-01-14
- 59 SPRAY DRIED BASE BEADS AND DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: ZA8200937 A - 1983-09-28
- 60 BASE BEADS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS**
Publication info: ZA8200938 A - 1983-09-28

esp@cenet Family list view

1/1 ページ

Family list

91 family members for:

JP57159898

Derived from 63 applications.

61 BASE BEEDS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS

Publication info: ZM1082 A1 - 1983-11-21

62 SPRAY DRIED BASE BEADS AND DETERGENT COMPOSTIONS

Publication info: ZW3282 A1 - 1982-07-21

63 BASE BEADS FOR MANUFACTURE OF DETERGENT COMPOSITIONS

Publication info: ZW3382 A1 - 1982-06-16

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—159898

⑪ Int. Cl.³
C 11 D 3/02
1/66

識別記号

庁内整理番号
7419—4H
7419—4H

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月2日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 21 頁)

⑭ 洗剤組成物とそれを製造するための基材ビーズ

⑯ 特 願 昭57—30478

⑰ 出 願 昭57(1982)2月26日

優先権主張 ⑱ 1981年2月26日 ⑲ 米国(US)
⑳ 238619

㉑ 発 明 者 ジョン・ジェローム・グレッグ
セック

アメリカ合衆国ニュージャージー
州トレントン・アール・デー
ー4ダンバー・ドライブ20

㉒ 発 明 者 スー・ウィルソン・ジオルダー

㉓ 発 明 者 セイモール・グレイ

アメリカ合衆国ニュージャージー
州サマーセツト・パットン・
ドライブ26

㉔ 出 願 人 コルゲート・パーモリブ・カン
パニー

アメリカ合衆国ニューヨーク州
10022 ニューヨーク市パーク・
アベニュー300

㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. [発明の名称]

洗剤組成物とそれを製造するための基材
ビーズ

2. [特許請求の範囲]

第1項

ノニオン洗剤の添加によりビーズ入り粒状合
成ノニオン有機洗剤製品の製造に役立つ自由流動
性の噴霧乾燥基材ビーズにおいて、

重量で約15～30%の炭酸ナトリウム；約
10～22%の重炭酸ナトリウム；約10～50
%の硬水軟化剤ケイ酸Al₂；約0～18%のケイ
酸Na₂；約1～20%のペントナイト；及び／又は
約0.05～2%の、分子量が1000～5000
のポリアクリル酸塩；からなるビーズ。

第2項

重量で15～30%の炭酸Na₂、10～22%
の重炭酸Na₂、10～50%の硬水軟化剤ケイ酸
Al₂、0～18%のケイ酸Na₂、1～20%のペント
ナイト及び／又は0.05～2%の、分子量が

1000～5000のポリアクリル酸塩からなる。
特許請求の範囲第1項記載のビーズ。

第3項

0～3%のケイ酸Na₂と1～20%のペントナ
イトからなる、特許請求の範囲第2項記載のビ
ーズ。

第4項

嵩密度が0.6～0.9 g/ccであり；

粒径が米国規格篩底10～100の範囲内にあ
り；

アルミノケイ酸塩がその15～25重量%の水
和水を含む水和型の硬水軟化剤ゼオライトNa₂で
あり、無水ゼオライト1g当たり炭酸Ca換算硬
度で200～400mg当量のCaイオン交換能を
有し、ケイ酸ナトリウムのNa₂O:SiO₂比が1:
1.4～1:3であり、炭酸Na₂と重炭酸Na₂の重
量比が約1～3である、特許請求の範囲第3項記
載のビーズ。

第5項

20～30%の炭酸Na₂、13～22%の重炭酸

ナトリウム、35~45%の水和ゼオライト、0%のケイ酸Na、5~20%のベントナイト、1~15%の水(ゼオライトの水和水は除く)からなり;

ゼオライトが、極限平均粒径が3~12ミクロンであり、Caイオン交換能が250~350 mg 当量/ g であり、10分後の硬度減少率である残留硬度が0.01 mg/l 未満であるゼオライトAであり;

ベントナイトが、水中での膨潤能が3~15 ml/g であり、6%の水中濃度での粘度が3~30 cps である膨潤性粘土であり;

炭酸Naと重炭酸Naの重量比が1~2である;
特許請求の範囲第4項記載のビーズ。

第6項

嵩密度が0.6~0.8 g/cc であり;

分子量が1000~5000の0.05~0.5%のポリアクリル酸Naからなり;

ベントナイトが、膨潤能が7~15 ml/g で、水中6%濃度で粘度が8~30 cps である選鉱ワ

20~25%の炭酸Na、13~19%の重炭酸Na、30~37%の水和ゼオライト、5~8%のケイ酸Na、5~8%のベントナイト、4~10%の水(ベントナイトの水和水は除く)からなり;

ゼオライトが、極限平均粒径が3~12ミクロンであり、Caイオン交換能が250~350 mg 当量/ g であり、10分後の硬度減少率である残留硬度が0.01 mg/l 未満であるゼオライトAであり;

ケイ酸Naの $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比が1:2~1:2.4の範囲内にあり;

ベントナイトが、水中での膨潤能が3~15 ml/g であり、水中6%濃度での粘度が3~30 cps である膨潤性粘土であり;

炭酸Naと重炭酸Naの重量比が1~2である;
特許請求の範囲第2項記載のビーズ。

第10項

嵩密度が0.6~0.8 g/cc であり;

分子量が1000~5000の0.05~0.5%のポリアクリル酸Naからなり;

イオミングベントナイトである; 特許請求の範囲第5項記載のビーズ。

第7項

20~40%の硬水軟化剤ケイ酸A、4~12%のケイ酸Na、1~15%のベントナイトからなる、特許請求の範囲第2項記載のビーズ。

第8項

嵩密度が0.6~0.9 g/cc であり;

粒径が米国規格篩で $\phi 10\sim 100$ の範囲内にあり;

アルミノケイ酸塩が、その25重量%の水和水を含む水和型の硬水軟化剤ゼオライトNaであり、無水ゼオライト1 g 当たりの炭酸カルシウム硬度換算で200~400 mg 当量のCaイオン交換能を持ち;

ケイ酸Naの $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比が1:1.4~1:3であり;

炭酸Naと重炭酸Naとの重量比が約1~3である; 特許請求の範囲第7項記載のビーズ。

第9項

ベントナイトが、膨潤能が7~15 ml/g で、水中6%濃度で粘度が8~30 cps である選鉱ワイオミングベントナイトである; 特許請求の範囲第9項記載のビーズ。

第11項

20~40%の硬水軟化剤ケイ酸A、4~12%のケイ酸Na、1~15%のベントナイトからなる、特許請求の範囲第2項記載のビーズ。

第12項

嵩密度が0.5~0.8 g/cc であり;

粒径が米国規格篩で $\phi 10\sim 100$ の範囲内にあり;

アルミノケイ酸塩が、その15~25重量%の水和水を含む水和型の硬水軟化剤ゼオライトNaであり、無水ゼオライト1 g 当たりの炭酸カルシウム換算硬度で200~400 mg 当量のCaイオン交換能を持ち;

ケイ酸Naの $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比が1:1.4~1:3であり;

炭酸Naと重炭酸Naとの重量比が約1~3で

ある；特許請求の範囲第11項記載のビーズ。

第13項

20～25%の炭酸Na、13～19%の重炭酸Na、30～37%の水和ゼオライト、5～15%のケイ酸Na、0.5～1.5%のポリアクリル酸塩、3～10%の水（ベントナイトの水和水は除く）からなり；

ゼオライトが、極限平均粒径が3～12ミクロンであり、Caイオン交換能が250～350 μ 当量/gであり、10分後の硬度減少率である残留硬度が0.01 μ g/l未満であるゼオライトAであり；

ケイ酸NaのNa₂O:SiO₂比が1:2～1:2.4の範囲内にあり；

ポリアクリル酸が分子量が1000～3000のポリアクリル酸Naであり；

炭酸Naと重炭酸Naの重量比が1～2である；
特許請求の範囲第12項記載のビーズ。

第14項

特許請求の範囲第1項記載の基材ビーズの製造

中に存在する重炭酸Naの一部を炭酸Naに分解し、これにより、ポリアクリル酸塩の存在とに起因して、生成ビーズが液状ノニオンを吸収する能力を高めることからなる方法。

第17項

特許請求の範囲第14項記載の方法において、

ゲル化・硬化遅速特性が改良されたクラッチャー-スラリーを作り、このクラッチャー-スラリーを噴霧乾燥塔で噴霧乾燥することからなり；

該スラリーは重量で40～70%の固体と60～30%の水からなり、固体の約10～25%は炭酸Na、15～30%は重炭酸Na（炭酸Naと重炭酸Naとの重量比は0.5～2）、20～40%は硬水軟化剤アルミノケイ酸塩、5～18%はケイ酸Na、0.1～2%は分子量が1000～5000のポリアクリル酸塩である；

方法。

第18項

ノニオン洗剤の組成物中での百分率が8～3.0%となる割合でノニオン洗剤を吸収・保持してい

方法において、

該第1項記載の固体に対応する固体40～75%を水性媒体に含めてなるクラッチャー-ミックスを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥中に該ミックス中に存在する重炭酸Naの一部を炭酸Naに分解することからなる方法。

第15項

特許請求の範囲第14項記載の方法において、

該第6項記載の固体に対応する固体50～65%を水性媒体に含めてなるクラッチャー-ミックスを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥中に該ミックス中に存在する重炭酸Naの一部を炭酸Naに分解し、これにより、CO₂の放出とポリアクリル酸塩の存在とに起因して、生成ビーズが液状ノニオンを吸収する能力を高めることからなる方法。

第16項

特許請求の範囲第14項記載の方法において、

該第10項記載の固体に対応する固体50～65%を水性媒体に含めてなるクラッチャー-ミックスを噴霧乾燥し、この噴霧乾燥中に該ミックス

る特許請求の範囲第1項記載のビーズからなる洗剤組成物。

第19項

特許請求の範囲第18項記載の洗剤組成物において、

ノニオン洗剤が6～12倍モルのエチレンオキシドとC₁₂～₁₆高級脂肪アルコールとの縮合生成物であり、

該組成物中のかかるノニオン洗剤の割合が15～22%であり；

0.5～3%の酵素も含む；

組成物。

第20項

特許請求の範囲第18項記載の洗剤組成物において、

洗剤組成物中のノニオン洗剤の百分率が8～25%となる割合でノニオン洗剤を吸収・保持している特許請求の範囲第6項記載のビーズからなる組成物。

第21項

特許請求の範囲第18項記載の洗剤組成物において、

洗剤組成物中のノニオン洗剤の百分率が8～25%となる割合でノニオン洗剤を吸収・保持している特許請求の範囲第8項記載のビーズからなる組成物。

第22項

特許請求の範囲第21項記載の洗剤組成物において、

ノニオン洗剤が6～12倍モルのエチレンオキシドと $C_{12}\sim_{16}$ 高級脂肪アルコールとの縮合生成物であり、

0.5～3%の酵素も含む；

組成物。

第23項

特許請求の範囲第21項記載の洗剤組成物において、

洗剤組成物中のノニオン洗剤の百分率が8～25%となる割合でノニオン洗剤を吸収・保持している特許請求の範囲第10項記載のビーズから

Naの重量比が約1～2であり、

ノニオン洗剤が5～12倍モルのエチレンオキシドと $C_{12}\sim_{16}$ 高級脂肪アルコールとの縮合生成物であり、

水（ゼオライトの水和水以外）を含み、

成分の百分率が炭酸Na 16～21%、重炭酸Na 10～15%、水和ゼオライト22～32%、ケイ酸Na 8～13%、ポリアクリル酸Na 0.5～1.5%、水分3～6%、ノニオン洗剤10～22%である、

組成物。

第26項

特許請求の範囲第1項記載の基材ビーズを特許請求の範囲第14項記載の方法で製造するのに適した、混和性・ポンプ輸送性が改良されたクラッチャースラリーにおいて、

重量で40～70%の固体と60～30%の水からなり、固体の約10～25%は炭酸Na、15～30%は重炭酸Na（炭酸Naと重炭酸Naとの重量比は0.5～2）、20～40%は硬水軟化剤

なる組成物。

第24項

特許請求の範囲第18項記載の洗剤組成物において、

重量で13～28%の炭酸Na、8～18%の重炭酸Na、15～35%の硬水軟化剤ケイ酸Al、3～14%のケイ酸Na、0.1～1.6%の分子量が1000～5000のポリアクリル酸塩、8～30%のノニオン洗剤からなる組成物。

第25項

特許請求の範囲第24項記載の洗剤組成物において、

嵩密度が0.6～0.9g/ccであり；

粒径が米国規格篩No.10～100の範囲内にあり；

アルミノケイ酸塩がその15～25重量%の水和水を含む水和ゼオライトAであり、ケイ酸ナトリウムの $Na_2O:SiO_2$ 比が1:1.4～1:3であり、ポリアクリル酸塩が分子量1000～3000のポリアクリル酸Naであり、炭酸Naと重炭酸

アルミノケイ酸塩、4～18%はケイ酸Na、0.1～2%は分子量が1000～5000のポリアクリル酸塩である；

スラリー。

第27項

特許請求の範囲第26項記載のクラッチャースラリーにおいて、

無水基準で1.5～2.5%の硫酸Mg、0.2～0.5%のクエン酸Na、0.2～0.4%のウルトラマリンブルー、1.5～3%の蛍光増白剤、0.5～1.5%の、分子量が1000～3000のポリアクリル酸Naからなるクラッチャースラリー。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明はビルダー入りノニオン洗剤組成物の製造に役立つ基材ビーズに関する。更に詳細には、本質的に無機性であり、炭酸Na、重炭酸Na、ゼオライト、ケイ酸Na、ペントナイト及び／又はポリアクリル酸塩等を含み、液状のノニオン洗剤を吸収してビルダー入りの自由流動性流動ノニオン洗剤組成物を作るビーズに関する。製法、クラッチ

ヤースラリー、洗剤組成物にも関する。該組成物は洗浄性にすぐれ、ゼオライトとケイ酸塩が存在しても洗濯物に付着する残渣は少ない。

ゼオライト等の硬水軟化剤ケイ酸A₂を含む合成有機洗剤組成物は数年前に発明され、販売されている。合成有機洗剤即ち界面活性剤成分をも含むかかる組成物ではゼオライトはCa封鎖剤として、又、有機洗剤のビルダーとして働く。かかる組成物ではケイ酸Naもビルダー、防腐添加物として用いられ、洗浄操作中に洗剤組成物の水溶液が接触する洗浄機のA₂部分を保護する。ケイ酸塩は、洗水中のMgイオンが洗剤組成物の洗浄活性に及ぼすことのある悪影響に対処するにも役立つ。更に、ケイ酸塩はより安定な洗剤ビーズの生成にも役立つ(特に、洗剤組成物成分のクラッチャーミックスの噴霧乾燥でつくる時)。しかし、ゼオライトがそれらを含む水性洗浄媒体で洗われた洗濯物に残留物として付着する傾向が高いことは良く認識されており、かかる媒体中にゼオライトと共にケイ酸塩が存在すると付着残留物量が増

すことを様々の研究者が報告している。

ベントナイトは膨潤性粘土であり、硬水イオン交換能は比較的小だが、固形石ケン、洗濯洗剤等の様々な洗剤製品中に使用することが提案されている。但し、多くの場合は主として充填剤として使用されている。しかし、他機能を果すこともあるとされている。例えば、アメリカ特許4166039号発明では均質洗剤スリールにリン酸塩を含めるとその製造が容易であると教示されている。しかし、通常は、洗剤組成物への粘土の配合はそれらが不溶性であり、洗濯物に付着する恐れがあるので避けている。事実、粘土除去性が洗濯有効性評価テストの1つである。ベントナイトの添加は、ゼオライトとケイ酸塩を配合した洗剤組成物を含む水性媒体で洗濯物を洗う時の残留問題を悪化するのみであるとの予想にもかかわらず、驚くべきことには、残留付着が減少することが発見された。又、Caイオン結合速度が上昇する。

ポリアクリル酸塩(多くは比較的高分子量)が洗剤組成物成分として提案されている。粉末、ス

ラリー洗剤の成分として開示されており、又、無リン洗剤でのリン酸塩ビルダーの代用品として提案されている。ポリアクリル酸塩が分散性を有し、それらのメーカーが、顔料を塗料中に懸濁維持させる様な分散用途での使用を提案していることは知られている。更に、特定の水性媒体中では不溶性Ca化合物の付着、洗濯物への不溶物の再付着を阻止する傾向があることが知られている。ポリアクリル酸塩が洗剤処方物に含まれているが、本発明のクラッチャーミックス、基材ビーズ、洗剤組成物は新規かつ進歩性がある。非常に少量の特殊タイプのポリアクリル酸塩が本発明の処方物中に他成分と共に存在すると、洗浄性が高まった改良製品(実用的製造操作を使って製造できる)となることが発見された。

本発明の自由流動性基材ビーズ(ノニオン洗剤を吸収して、洗浄性が高まった粒状のビルダー入り合成ノニオン有機洗剤製品を作れる)がかかる製品で洗った織物に残す付着物は少ない。該ビーズは重量で約15~30%の炭酸Na、10~22

%の重炭酸Na、10~50%の水軟化剤ケイ酸A₂、0~18%のケイ酸Na、1~20%のベントナイト及び/又は0.05~2%の、分子量が1000~5000のポリアクリル酸塩からなる。かかる製品は通常、1~1.5%の水分を含み、液状ノニオン洗剤を吸収させることにより有機洗剤組成物とできる。製品は依然流動性である。洗剤の使用割合は通常、最終洗剤組成物がその約8~30重量%を含む様にする。ポリアクリル酸塩が存在すると基材ビーズが液体ノニオン洗剤を吸収し易くなる。更に、噴霧乾燥操作が多くの場合に容易になり、乾燥機壁への付着物が減り、噴霧塔通過速度が上昇し、所要の浄化室数が減少する。

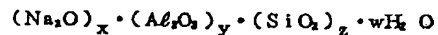
本発明の基材ビーズの様々な成分は水以外は通常固状である。但し、クラッチャーに加えると、水和物の形になったり、水の様な水性媒体に溶解ないし分散するものがある。重炭酸Naは無水であり、炭酸Naは一般にソーダ灰として使用される。更に、所望ならば、炭酸塩水和物(例、一水和物)を用い、又、場合によっては該Na塩の少

くとも幾分かの代わりに他アルカリ金属塩(例、K塩)の様な他炭酸塩、重炭酸塩の使用も可能である。但し、該Na塩類が大いに好ましい。ケイ酸塩を存在させる時には普通、水溶液(固体含量は通常40~50%、例えば47.5%)としてクラッチャーに加える。混合プロセスの終了近くに加えるのが好ましい。用いられるケイ酸塩は普通、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比が1:1.4~1:3、好ましくは1:1.6~1:2.4ないし1:2.6、更に好ましくは1:2~1:2.4である。ケイ酸Naが好ましいケイ酸塩だが、その一部をケイ酸Caその他の適当な溶解性アルカリ金属ケイ酸塩に代えてもよい。

用いられるゼオライトは、洗水中の硬度イオンCaに満足できる程に早くかつ充分に有効に拮抗できる天然又は合成の結晶質ないし無晶質のゼオライト及びそれらの混成物である。かかる材料はCaイオンと充分急速に反応し、その結果、単独でか、洗剤中の他の硬水軟化剤化合物と共に、合成有機洗剤組成物の他成分とCaイオンとの好ま

しくない反応が生ずる前に洗水を軟化できることが好ましい。使用ゼオライトは高いCaイオン交換能を持つことを特徴とし、その値は通常、アルミノケイ酸塩1g当たり約200~400mgないしそれ以上の炭酸Ca換算硬度当量、好ましくは250~350mg当量/gである。更に、好ましくは、1分後に0.02~0.05mg CaCO_3 /gの、好ましくは0.02~0.03mg/g、そして10分後に0.01mg/g未満の硬度減少率である残留硬度を持つ(全て無水ゼオライトを基準とする)。

他のイオン交換性ゼオライトも使用できるが、通常本発明の実施に用いられる微細合成ゼオライト・ビルダー粒子は次式で示されるものである。



(xは1:yは0.8~1.2、好ましくは約1;zは1.5~3.5、好ましくは2~3ないし約2:wは0~9、好ましくは2.5~6)

ゼオライトは一価カチオン交換性ゼオライトでなければならず、即ち、Na、K、Li(実用できるならば)その他のアルカリ金属、アンモニウム、

H(時々)の様な一価カチオンのアルミノケイ酸塩でなければならない。使用ゼオライトの一価カチオンはアルカリ金属カチオン、特にNa、Kが好ましく、最も好ましいのはNaである。

本発明で少なくとも部分的には良好イオン交換体として使用できる結晶型ゼオライトは次の結晶構造群のゼオライトである:A、X、Y、L、モルデナイト、エリオナイト(A、X、Yが好ましい)。かかる分子篩ゼオライトの混合物も、A型ゼオライトが存在する時は特に、役立つ。これら結晶型ゼオライトは当業界で良く知られており、John Wiley & Sons 発行のDonald W. Breck 著の"Zeolite Molecular Sieves"に詳細に述べられている。前記構造型を持つ代表的市販ゼオライトは該論文の747~749頁の表9, 6にのっている。かかるゼオライトは当業界で知られている。洗剤組成物のビルダーとして使用される他のかかる適当なゼオライトは最近の多くの特許文献に記載されている。

本発明で使うゼオライトは普通、合成系であり、

約3~10Å〔多くは約4Å(通常)〕の実質上均一サイズの孔のネットワークを持つことを特徴とすることが多い。かかるサイズはゼオライト結晶の単位構造によりユニークに決まる。A型ないしその類似構造、特に該論文の133頁記載のものが好ましい。4Å型分子篩ゼオライトを使う時(その1価カチオンはNaであり、孔径は約4Å)に良い結果が得られる。かかるゼオライト分子篩はアメリカ特許2882243号公報にゼオライトAと記載されている。

分子篩ゼオライトは約0~1.5ないし3%の水分を含む脱水即ち乾燥体か、約4~36%の結合水を別途含む水和即ち水荷体として製造できる(致値はゼオライト全量に対するものであり、使用ゼオライトのタイプに依存して変わる)。かかる結晶生成物を使う時には分子篩ゼオライトの水和体(約15~70%水和されたものが好ましい)が本発明の実施にとり好ましい。かかる結晶の製造は当業界で良く知られている。例えば、前記ゼオライトAの製造では、結晶化媒体(例、水和無

定形アルミノケイ酸Na ゲル) 中で形成される水和ゼオライト結晶を、触媒(例、熱分解触媒)にして使用するかかる結晶の製造で通常実施される高温脱水(含水量が3%未満になる迄のか焼)の実施なしに使う。結晶ゼオライトは完全水和体であれ、部分水和体であれ、結晶を結晶化媒体から浮取し、周囲温度の空气中で乾燥して含水量を約5~30%、好ましくは約10~25%(例、17~22%)として回収できる。しかし、使用分子篩ゼオライトの含水量は前述の如くそれよりはるかに少くてもよく、この場合にはゼオライトはクラッチングその他の加工中に水和するのが普通である。

好ましくは、ゼオライトは微細状態で、その極限粒径は20ミクロン以下(例、0.005ないし0.01から20ミクロン)、好ましくは0.01~15ミクロン、特に好ましくはその平均粒径が結晶で0.01~8ミクロン(例、3~7ないし12ミクロン)、無定形で0.01~0.1ミクロン(例、0.01~0.05ミクロン)とすべきである。極限

粒径はそれよりはるかに短い。ゼオライト粒子のサイズは100~400メッシュ、好ましくは140~325メッシュ、である。これより小サイズのゼオライトは多くの場合に過度に粉末状であり、それより大サイズのものは、クラッチャーミックスを噴霧乾燥して基材ビーズを形成する間にそれらが付着する炭酸塩-重炭酸塩基材粒子核を十分に被覆できないことがある。

使用するベントナイトはモンモリロナイト含有のコロイド粘土(ケイ酸Al)である。モンモリロナイトは、そのAl原子の約1/6がMg原子で置換されているともよく、かつ様々な量のH、Na、K、Ca、Mgその他の金属がそれとゆるく結合していてもよい含水ケイ酸Alである。本発明の基材ビーズの製造のために本明細書に明記されているベントナイト粘土のタイプは、ベントナイトNa(ワイオミング又はウエスタンベントナイト)として知られているものであり、通常は、淡色ないしクリーム色の不触知粉末であり、強チキソトロピー性を持つコロイド状サスペンションを水中で形成する。水中で

その膨潤能は普通3~15ml/g、好ましくは7~15ml/gであり、その粘度は水中6%濃度で普通3~30cps、好ましくは8~30cpsである。この型の好ましい膨潤性ベントナイトは、ジャージアカオリン社(Georgia Kaolin Co.)の子会社であるベントンクレイ社(Benton Clay Company)から工業用ベントナイトとして商標THIXO-JELで販売されているものである。かかる材料が選択的に選定ベントナイトであり、最も有用と考えられるものはTHIXO-JELの61、2、3、4として固定されている。かかる材料はpH(水中6%濃度で)が8~9.4、最大自由水含量が約8%、比重が約2.6であり、微粉末品でその約85%がアメリカ規格の200メッシュ篩を通過する。かかる材料は約1~1.8の交換性Ca酸化物%を示し、酸化Mgの場合その%は通常0.04~0.41である。かかる材料の典型的な化学分析値はSiO₂が64.8~73.0%、Al₂O₃が1.4~1.8%、MgOが1.6~2.7%、CaOが1.3~3.1%、Fe₂O₃が2.3~3.4%、

Na₂Oが0.8~2.8%、K₂Oが0.4~7.0%である。かかるベントナイトが好ましいが、他源からの均等材料でも代用できる。

本発明の好ましい基材ビーズ中に存在するポリアクリル酸塩は低分子量ポリアクリル酸塩であり、その分子量は普通約1000~5000、好ましくは1000~3000、最も好ましくは1000~2000或は約2000である。このポリアクリル酸塩は部分中和でも完全中和でもよい(例、約1/2又は1/3Na塩)。前記ポリアクリル酸Naをある種他アルカリ金属ポリアクリル酸塩、ヒドロキシル化ポリアクリル酸塩等の化学修飾ポリアクリル酸塩で代用してもよいが、この代用は小割合に限定することが好ましく、該ポリアクリル酸塩は未置換のポリアクリル酸Naが好ましい。かかる材料はアルコ化学会社Alco Chemical Corporationからアルコスパーゼ(Alcosperse)という名称で入手できる。該ポリアクリル酸Na類は澄明な琥珀色の液体が粉末として入手でき、その溶液の固体含量は約25~40%、例えば

であり、ポリエステル増白剤(これも使用できる)はナフトトリアゾリルスチルベン類である。かかる増白剤は全て可溶塩として通常使用されるが、対応酸として充填してもよい。木綿増白剤は普通、増白剤系の主部を占める。

噴霧乾燥基材ビーズに後添加できる材料中で最も重要なのは当然、ノニオン洗剤である。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの相互の、又はヒドロキシ含有ベース(例、ノニルフエノールとオキシ型アルコール)との縮合生成物を含め、満足すべき物性を持つ様々なノニオン洗剤を使用できるが、ノニオン洗剤はエチレンオキシドと高級脂肪アルコールとの縮合生成物が普通好ましい。かかる生成物で高級脂肪アルコールはC原子数が10~20、好ましくは12~16であり、ノニオン洗剤は1モル当たり約3~20の、好ましくは6~12の、エチレンオキシド基を有する。かかる洗剤はシェル化学会社(Shell Chemical Company)で製造されており、商標ネオドル(Neodol)23-6.5、23-7を目印に入手で

きる。

基材ビーズに通常後添加される酵素剤は様々な市販品のいづれでもよく、ノボ工業社(Novo Industri. A/S)製造のアルカラゼ(Alcalase)とマキサターゼ(Maxatase)等が該当する。共にアルカリ性プロテアーゼ(サブチリシン)である。これらアルカリ性プロテアーゼが好ましいが、 α -アミラーゼの様な澱粉分解酵素や蛋白分解酵素も使用できる。前記組成物は硫酸Naや硫酸Caの様な不活性粉末ビヒクルと共に活性酵素を含むのが普通であり、活性酵素の割合は様々であり、市販剤の2~80%が普通である。使用される香料(普通、感熱性であり、アルコール等の揮発性溶剤を含んでもよい)は通常、合成香料であり、時には天然成分と混合してもよく、一般にはアルコール、アルデヒド、テルペン、保留剤その他の通常の香料成分である。特別の粘土の様な流動促進剤(時には洗剤製品に添加されるが、多くの場合に様々な組成物の流動性の改良、粘性低下に役立つ)は、恐らくは一部はベントナイト及び/又

はポリアクリレート存在の故に本ケースにおいては不要である。しかし、所望なら加えて流動性を更に高めることができる。

基材ビーズ中の様々な成分の割合は、それに液状で加えられるノニオン洗剤が自由流動性かつ十分に吸収性であり、かかる洗剤の配合で該諸成分から作られる洗剤組成物も満足できる程に自由流動性であるものである。又、当然ながら、該基材ビーズから作られる洗剤組成物は有効洗浄剤でなければならず(存在するビルダーが組成物の水溶液中の有機洗剤を助ける)、製品は洗濯物へのゼオライト粒子(恐らくは、通常水溶性のケイ酸塩等の他物質と共に)の好ましくない付着を招来しないものであることが重要である。ケイ酸塩が存在する時にこの目的を達成するかなり満足すべき基材ビーズは重量で15~30%の炭酸Na、10~22%の重炭酸Na、20~40%の硬水軟化剤ケイ酸Al(ゼオライト)、3ないし4から12%のケイ酸Na、1~15%のベントナイト(以上活性成分)、1~15%の水からなることが発見

された。かかるビーズではケイ酸Alはその15~25重量%の水和水を含むゼオライトNaが好ましく、ゼオライトAであることがより好ましい。製品中の炭酸Na:重炭酸Naの好適重量比は約1~3であり、生成ビーズの嵩密度は0.6~0.9 g/cc、更に好ましくは0.7~0.8 g/ccであり、ビーズ粒径は米国規格篩 ϕ 10~100(ϕ 10を通過し、 ϕ 100に保留)、更に好ましくは米国規格篩 ϕ 10~60である。更に好ましい成分割合は炭酸Na20~25%、重炭酸Na13~19%、水和ゼオライト30~37%、ケイ酸Na5から8ないし10%、ベントナイト5~8%、水(ゼオライトの水和水を除く)4~10%である。かかる好適製品で炭酸Na:重炭酸Na重量比は1~2である。

基材ビーズ組成物中にポリアクリル酸塩がゼオライトと共に存在する時、その割合は通常0.1~2%、好ましくは0.2~1.6%、更に好ましくは0.8~1.4%である。基材ビーズ中にアジュバン、加工助剤、増剤を存在させる時その割合は通

常20%、好ましくは1~10%、更に好ましくは3~7%に限定される。硫酸Mgとクエン酸を用いる時の加工助剤の割合は通常、硫酸Mgで1~3%、更に好ましくは1.5~2.5%、クエン酸Naで0.2~1%、更に好ましくは0.2~0.5%である。着色・蛍光増白剤の割合に関しては、ウルトラマリンブルー等の顔料が好ましくは0.05~0.6%、より好ましくは0.2~0.4%、蛍光増白剤が0.1~4%、より好ましくは1ないし1.5から3%である。加工助剤、アジュバントのかかる割合は、かかる助剤やアジュバントを用いる時には本発明の様々なタイプのビーズにあてはまる。

ポリアクリル酸塩を含みベントナイトを含まないビーズを作る時のクラッチャーミックス、基材ビーズ中の様々な成分の割合は、ミックスが均一ないしそれに近く、ビーズが自由流動性であり、それに加えられる液状のノニオン洗剤を十分に吸収性であり、かかる洗剤の配合でそれらから作られる洗剤組成物も好ましく自由流動性となるものである。この目的を達成する満足すべき基材ビ-

ーズの所で前述した通り、基材ビーズの様々な成分の割合は、ビーズが自由流動性であり、それに加えられる液状のノニオン洗剤を十分に吸収性であり、かかる洗剤の配合でそれらから作られる洗剤組成物も好ましく自由流動性とするものである。更に、製品が洗濯物にゼオライト粒子(恐らくは他物質と共に)を好ましくなく付着させるものではないことも重要である。作られた基材ビーズが適当な嵩密度と色を備えることも望ましい。これら目的を達成する満足すべきかかる基材ビーズは重量で15~30%の炭酸Na、10~22%の重炭酸Na、10~50%の硬水軟化剤ケイ酸Al(ゼオライト)、0~3%のケイ酸Na、3~20%のベントナイト(以上、活性成分)、1~15%の水からなることが発見された。百分率で示されている水は自由水であり、ゼオライトの水和水は含まない。これに対応して、ゼオライトの百分率には水和水も含む。場合によっては製品は自由水に関しては無水でもよいが希であり、少なくとも少量部の水を基材ビーズに含めてその望ましくな

ズは重量で15~30%の炭酸Na、10~22%の重炭酸Na、20~40%の硬水軟化剤ケイ酸Al(ゼオライト)、3ないし4から18%のケイ酸Na、0.1~2%のポリアクリル酸塩(以上、活性成分)、1~12ないし15%の水からなることが発見された。製品中の炭酸Na:重炭酸Naの好適重量比は約1~3であり、作られたビーズの嵩密度は0.5~0.8g/cc、好ましくは0.7~0.8g/ccであり、ビーズ粒径は米国規格篩No.10~100(No.10を通過し、No.100で保留)、更に好ましくは米国規格篩No.10~60である。更に好ましい成分割合は炭酸Na 20~25%、重炭酸Na 13~19%、水和ゼオライト30~37%、ケイ酸Na 7~15%、ポリアクリル酸Na 0.5~1.5%、水(ゼオライトの水和水を除く)3~10%である。かかるタイプのより好ましい製品での炭酸Na:重炭酸Naの重量比は1~2である。

作るべきビーズに水溶性ケイ酸塩がほとんどないし全く存在しない時には、他タイプの本発明の

い粉末化(特殊無水処方物で時に生ずることあり)を防ぐことが通常望ましい。製品の炭酸Na:重炭酸Naの好適重量比は約1~3であり、作られたビーズは嵩密度が0.6~0.9g/cc、より好ましくは0.6ないし0.7~0.8g/ccであり、ビーズ粒径は米国規格篩No.10~100(No.10を通過し、No.100で保留)、より好ましくは同No.10~60である。更に好ましい成分割合は炭酸Na 20~27%、重炭酸Na 14~21%、水和ゼオライト20~50%、ケイ酸Na 0%、ベントナイト5~20%、水(ゼオライトの水和水を除く)1~5%である。より好ましいかかる製品で炭酸Na:重炭酸Naの重量比は1~2である。かかる基材ビーズ中にケイ酸塩が存在する時にはその含量を好ましくは2%、より好ましくは0.5~1%に制限する。本発明の重要な成分の他の好適割合は水和ゼオライト35~45%、ベントナイト5~15%、より好ましくは10~15%である。

ポリアクリル酸塩がかかる基材ビーズ組成物中

に存在する時にその割合は通常0.05～0.5%, 好ましくは0.05～0.3%, より好ましくは0.1～0.2%である。かかる基材ビーズ中にアジュバント、加工助剤、増剤を含める時、その割合は通常その20%, 好ましくは1～10%, より好ましくは3～7%に制限され、これら割合は前述と同様である。

本発明の基材ビーズから作られる洗剤組成物ではケイ酸塩に代わる腐食防止添加剤の存在は不要であることが発見されているが、適当なかかる材料の使用は本発明の範囲内にあり、クラッチング、噴霧乾燥条件下で安定であり、かかる操作に悪影響しないものの使用が好ましい。かかる腐食防止添加剤や酸化防止剤は有機でも無機でもよいが、無機材料が通常好ましく、洗濯機のA₂部分の腐食防止に適当になる様選択することが好ましい。かかる目的のためにケイ酸塩を使用し、或は、そのMgイオン硬度処理効果のためにケイ酸塩を用いることを継続することが望ましいならばフィラデルフィア クォルツ社(Philadelphia Quartz

Co.)で作られ、名称ブリテシル(Britesil)で市販されている含水ケイ酸Naの様な粉末ケイ酸塩が通常好ましく、これは後添加される。しかし、他の通常固体の可溶性ケイ酸塩(好ましくはアルカリ金属塩)も、ノニオン洗剤が前もって吸収されている本発明のビーズに後添加できる。

製品が織物柔軟化性を持つことが望ましい時は柔軟剤(乾燥粉末体が好ましい)も適当な方法で基材ビーズに後添加できる。この群の材料は良く知られており、最も一般的にはかかる軟化剤はカチオン化合物、特に四級アンモニウム化合物、例えば四級アンモニウムハライド、である。特に好ましいのは高級アルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、低級アルキル四級アンモニウムクロリド、ブロミド、例えばジステアリルジメチルアンモニウムクロリド、である。市販軟化剤中で最も好ましいものは商標Arosurt TA-100(シエリックス ケミカル社(Sherex Chemical Company, Inc.)製造)で販売されている。かかる化合物は静電防止性、抗菌性も有するが、所望なら他抗菌性アジュバントも用

いてよい(製品には後添加により配合するのが好ましい)。

ノニオン洗剤のみに基づく有効なビルダー入り洗剤組成物を商業的に可能な方法で作れることが本発明の重要な特徴だが、最終製品にアニオン系界面活性剤即ち洗剤成分を存在させる(普通、製品の発泡性を高め、又、洗浄効果を補助するためである)ことが望ましい時もある。通常はかかるアニオン洗剤材料はクラッチャーに配合しないことが好ましく、従って、それらを用いる時には噴霧乾燥基材ビーズに後添加することが好ましく、通常、かかる後添加はビーズが液状ノニオン洗剤を吸収した後に行なう。様々なタイプのアニオン洗剤(完全に粉末体が好ましく、又/或は時にはビルダーと混合する)を使用できるが、好ましいのは線状高級アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級脂肪アルコール硫酸塩、ポリエトキシ化高級脂肪アルコール硫酸塩である。かかる製品では高級アルキル、高級アルコール部分はC原子が通常8～20、好ましくは12～16であり、洗剤は水

溶性アルカリ金属塩(好ましくはNa塩)として存在する。エトキシ化アルコール硫酸塩は脂肪アルコール1モル当たり3～20モルのエチレンオキシドを通常含む。

最終洗剤組成物の様々なビーズ成分の割合は、ビーズに後添加される洗剤その他の材料の割合を減ずることにより基材ビーズの割合から計算できる。従って、最終洗剤組成物にノニオン洗剤のみが加えられ、最終製品が20%のノニオン洗剤を含むならば、基材ビーズの成分の様々な割合変動域に $0.8 \left(\frac{100-20}{100} \right)$ を掛けることにより該割合を計算できる。同様に、ノニオン洗剤(ビーズに対する唯一の添加物である処方において)の割合が洗剤組成物の8～25%の時、乗数は0.75～0.92である。普通、製品中のノニオン洗剤の最終量は8～25%、好ましくは15～22%、更に好ましくは約20%だが、特定タイプの製品では、場合によっては8～13%の割合が好ましいことがある。通常、最終製品中の香料の量は0.1～1、好ましくは0.2～0.4であり、酵素は0.5

～3%、好ましくは1ないし1.5～2.5%。流動改良剤（後添加できる）は2%未満、好ましくは1%未満である。当然、最終組成物中のビーズ成分の割合を計算するには、最終製品中のノニオン洗剤の%に基いて計算する外、後添加される他アジュバントの%も考慮しなければならない。又、添加剤を水溶液の形で後添加するならば、これは含水量（多くの場合に1～12%に保たれるが、15%を超えることもある）にも影響する。

ポリアクリル酸塩を用い、ペントナイトを使用しない時には、様々な洗剤組成成分の割合は、炭酸Na 13～28%、重炭酸Na 8～18%、硬水軟化剤ケイ酸Al 15～35%、ケイ酸Na 3～40%、ポリアクリル酸塩0.1～1.6%、ノニオン洗剤8～30%、水1～10%である。かかる範囲は炭酸Na 16～21%、重炭酸Na 10～15%、水和ゼオライト22～32%、ケイ酸Na 8～13%、ポリアクリル酸Na 0.5～1.5%、水分3～6%（時に3～10%）、ノニオン洗剤10～22ないし25%が好ましい。最終洗剤組

下に制限され、最終製品中のアニオン洗剤とノニオン洗剤の合計量はノニオン洗剤単独の場合に示した範囲内である。アニオン洗剤を用いるならばその存在量はノニオン洗剤重量の通常0.2～0.8倍である。最終組成物中のビーズ成分の割合を計算するには当然、最終製品中のノニオン洗剤（後添加される）の%に基いて計算することに加え、他の後添加アジュバントの%も考慮せねばならない。又、後添加物を水溶液として加えるならば、これは含水量（最終製品の1～12%に普通保持され、時に15%を超えることもあり）にも影響する。

本発明の基材ビーズは水性クラッチャーミックス（通常約40～70ないし75%の、好ましくは50～65%の固体を含み、残りは水、好ましくは、前述の如く脱イオン水だが、水道水も使用できる）から噴霧乾燥される。クラッチャーミックス組成物の成分の割合は、ビーズ、ミックスの含水量に基いて所望の基材ビーズ組成物の成分の割合から逆算できる。従って、例えば、50%の

成物中の加工助剤、増白剤、着色剤の%は基材ビーズの場合とほぼ同じであり、好ましくは、クエン酸Na（クエン酸添加に由来）が0.2～0.6%、硫酸Mgが1～2%、ウルトラマリンブルーが0.1～0.3%、螢光増白剤が1.5～2%である。酵素含量は0.5～3%、普通1～2%であり、香料含量は0.1～1%、好ましくは0.2～0.4%である。

最終洗剤組成物の噴霧乾燥部分の様々なビーズ成分の割合は（ケイ酸塩がほとんどないし全く存在しない時）前述方法で計算できる。後添加成分については、ノニオン洗剤の%は前述と同一であり、最終製品中の香料の%は0.1～1%、好ましくは0.2～0.4%であり、酵素の%は0.5～3%、好ましくは1～2%であり、水和ケイ酸塩を後添加する場合、その割合は通常2～10%、好ましくは3～8%、例えば約5%、である。軟化剤化合物が最終生成物中に存在する時の割合は通常3～12%、好ましくは5～10%であり、アニオン洗剤を使う時その割合はノニオン洗剤の割合以

水分を含むクラッチャーミックス〔これから5%の水分（ゼオライトの水和水は無視する）を含む基材ビーズを生成する〕では、基材ビーズの成分の%に $\frac{10}{19} \left[\frac{100}{2(100-5)} \right]$ を掛けねばならない。上記計算法は噴霧乾燥操作で分解しない成分にはよいが、噴霧塔内で高温で乾燥すると重炭酸塩の一部が炭酸塩に変化することが知られている。従って、塔の特性と乾燥条件を知り重炭酸塩の分解程度を予想できるならばクラッチャーミックスに含めるべき炭酸塩、重炭酸塩の割合を計算できる。従って、例えば、約22%の炭酸Naと約16%の重炭酸Naとを含む製品を作ることが望ましい時には、噴霧塔で重炭酸塩の約1/3が炭酸塩に分解する（3部の重炭酸塩が分解すると2部の炭酸塩が発生）ならば24%の重炭酸塩と17%の炭酸塩をクラッチャーに充填する（乾量基準）。

様々な処方、計算式に関しては、クラッチャーミックス、噴霧乾燥基材ビーズ、洗剤組成物中のゼオライトは約20%の水利率で水利すると考えられているが、水利度は変動すると認識されている。

しかし、ばらつきのなさ、かかる計算式の目的からかかる一定の水和度を仮定している。

本発明の基材ビーズを最も好ましくは噴霧乾燥で作るクラッチャーミックスは、主として無機であり、有機物含量が普通10%、好ましくは7%、更に好ましくは4%（固体基準）であるものである。存在させてよいかかる有機物はクエン酸類（クエン酸と可溶性クエン酸塩）、蛍光増白剤、ポリアクリル酸塩、染料、顔料である。ヒドロトロブ塩、キレート剤、多電解質等の他有機物も存在させてよいが、明らかに、クラッチャーミックスは主として無機物と水から構成される。

ポリアクリル酸塩含有ビーズ（ベントナイトは含まず）の場合、クラッチャーミックスは100%固体基準で通常、約10～25%の炭酸Na、15～30%の重炭酸Na（重炭酸Naと炭酸Naの重量比は0.5～2）、20～40%の硬水軟化剤ケイ酸Al、4～18%のケイ酸Na、0.1～2%のポリアクリル酸塩からなる。加工助剤を存在させる時その割合は上記と同一基準で普通、硫酸

Mgが1～3%、クエン酸Naが0.2～1%である。かかるクラッチャースラリーの場合、ポリアクリル酸Na含量は0.5～1.5%が好ましく、加工助剤と着色剤とを存在させる時にはその割合は硫酸Mgが1.5～2.5%、クエン酸Naが0.2～0.5%、ウルトラマリンブルーが0.2～0.4%、蛍光増白剤が1.5～3%である（固体基準）。

クラッチャーミックスは、噴霧乾燥させる最も混和性でポンプ輸送が容易で非沈澱性のスラリーを生成する方法で様々な成分を順次加えることにより作るのが好ましい。添加順位は条件に依存して変わりうるが、ケイ酸塩溶液（使用するならば）を最後に、又、最後でないならば、少くとも、ゲル即ち硬化防止のための材料又加工助剤の添加後に加えるのが大いに望ましい。通常は、まずクラッチャーに水の全でないしほぼ全てを加え（ほぼ加工温度が好ましい）、その後加工助剤（存在させる場合）その他の少量成分〔顔料、蛍光増白剤、ポリアクリル酸塩（存在させる場合）等〕を加え、ついでベントナイト（存在させる場合）、

ゼオライト、重炭酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩（存在させる場合）を加える。普通、かかる添加中に、各成分は次成分の添加前に完全に混入するが、共添加が可能となる様に添加法を条件により変えることができる。時には成分（例えばケイ酸塩）は分けて添加できる。別種成分を添加前に予備混合して混合を迅速にできる。通常、混合の速度と力は材料添加につれ高める。例えば、ベントナイトとゼオライトのうちで遅い方を混入してしまえば低速を使い、その後速度を上げて中にし、ついで、ケイ酸塩溶液の前、中、後に高とする。

クラッチャー中の水性媒体の温度は普通室温以上であり、通常20～80℃、好ましくは30～75℃、更に好ましくは40～70℃である。クラッチャー媒体の加熱でミックス中の水溶性塩の溶解が促進され、混和性が増すが、加熱操作をクラッチャー中で行なう時は生成速度が遅く、ミックスの硬化が促進されることがある。それゆえ、加工助剤をミックス中に存在させる利点は、望ましい非ゲル化スラリーが低温でも高温でも得

られることである。1種以上のクラッチャーミックス成分（例、重炭酸Na）の分解の恐れがあるので80℃（時には70℃）より高温は普通避ける。又、場合によっては、クラッチャー温度を下げると、恐らくは不溶性で常温ゲル化即ち硬化性の成分の故にクラッチャー固体含量の上限が上昇する。

良好スラリーを得るためのクラッチャー混合時間は小さなクラッチャーで水分量の多いスラリーの場合の5分という短さから、場合によっては4時間という長時間に迄幅広く変動できる。クラッチャーミックス成分の全てを1つの媒体中で実質上均質にするに必要な混合時間は10分と短い。場合によっては1時間もかかるが、30分が好ましい上限である。かかる初期混合時間を計算に入れば、正常なクラッチング期間は15分から2時間（例、20分から1時間）だが、クラッチャーミックスがその製造後少くとも1時間、好ましくは2時間、更に好ましくは4時間以上は流動性であり、即ちゲル化即ち硬化しないものでなければ

ばならず、他の製造上の問題が起きる可能性のある場合には噴霧塔にポンプ送りする迄10～30時間も流動性でもよい。

クラッチャーミックス(様々な塩や他成分を溶解しているが、粒状形で均一分布させている)を噴霧乾燥塔(通常、クラッチャー近くに位置)に常法で送る。このスラリーをクラッチャーの底から押込容積形ポンプに向けて落下させて、通常の噴霧塔の頭部の噴霧ノズルを通して高圧で圧入し(向流か並流)する。スラリーの小滴は熱乾燥ガス(普通は燃料油か天然ガスの燃焼生成物)を通して落下し、小滴は乾燥されて所望の吸収性ビーズ体となる。乾燥中に重炭酸塩の一部(多くは $1/4 \sim 1/2$ 、例えば $1/3$)が CO_2 の放出を伴い炭酸塩に変化することがあり、これにより、噴霧乾燥すべきミックス中に存在するかもしれないポリアクリル酸塩と相まって、作られるビーズの物性を改良し、従ってビーズは一層、液(例えば液状ノニオン洗剤であり、次後ビーズに後噴霧できる)吸収性になる。しかし、作られる基材ビーズ

中のゼオライト、ベントナイトも液の吸収を助けられると思われ、ポリアクリル酸塩も乾燥を早めて塔処理量を高める。

乾燥後に製品を整粒して所望サイズ(例えば、米国規格篩底10～60をいし100)とし、ノニオン洗剤をそれに噴霧できるものとする。ビーズは湿条件にあっても冷却(室温への)条件にあってもよい。しかし、ノニオン洗剤は普通、30～60℃の様な高温(例えば50℃)として確実に液状にする。しかも、室温に迄冷却すると固体(多くはワックス状固体に似ている)となることが望ましい。室温でもノニオン洗剤は若干粘性であり、このため、該洗剤はビーズ表面下に浸透するので最終組成物の流動性が悪化する。動いている即ち揺動中のビーズに既知方法で噴霧又は小滴として使用されるノニオン洗剤はエチレンオキシドと高級脂肪アルコール(例えば前述の如き)との縮合生成物が好ましいが、他ノニオンも使用できる。酵素剤(本明細書では酵素と呼ぶが、担体物質も含む)、含水ケイ酸塩その他の、後添加さ

れる粉末アジュバントを洗剤粒子表面に粉付けでき、又、香料その他の液を粉末添加の前後の適当な時点で噴霧できる。

噴霧乾燥ビーズとそれから作った洗剤はクラッチャーミックスからのケイ酸塩はほとんどないし全く含まなくてもよく、この場合は固体形のケイ酸塩を後添加できる。この後添加される粉末ケイ酸塩を使用してもゼオライトとそれ程反応するとは思われず、従って、洗濯物に付着する傾向のあるゼオライト-ケイ酸塩集塊物は減少する。ベントナイトが存在しなくてもケイ酸塩は少くともその抗腐食効果の故に通常使用されるが、本洗剤組成物はケイ酸塩が存在しなくてもAl製品を腐食することはなかった。更に、ベントナイトは製品安定性に悪影響。事実、ビーズを一体保持するのを助け、輸送、使用中の粉砕、粉末化に対して耐性とする。ベントナイト及び/又はポリアクリル酸塩の存在は最終洗剤組成物の特性を有意に改良し、ベントナイトはCaイオン結合率を高め、被洗濯物へ付着するゼオライトを少なくする。低

分子量ポリアクリル酸塩が存在するとビーズは一層多孔質になり、液状のノニオン洗剤を一層良く吸収し、製品の嵩密度を過度に低下させることはない。ベントナイトが粘土であり、それ自体の付着、ゲル化問題を提起すると予想されることを考えると、ゼオライトの付着が減少し、ゲル化がないことは驚くべきことであり、本発明の重要な結果である。

以下の実施例は本発明の例示であり、限定するものではない。本明細書において、特記ない限り温度は全て℃であり、部は全て重要部である。更に、ゼオライトの重量、割合は、使用される通常の水和体に対するものである。これは、ゼオライトの水和水はゼオライトを去らず、本発明のクラッチャー操作において水性溶媒の一部となることはないと考えられるからであり、又、基材ビーズと洗剤組成物中に存在する水のうちの幾分かはゼオライトの水和水として存在するからである。

実施例1

噴霧乾燥して本発明の基材ビーズとし、洗剤組

成物に変えるための4536kgのクラッチャーミックスを、クラッチャーに約27℃の1832kgの脱イオン水を加え、ついで、クラッチャーで低速混合しながら51.3kgの無水硫酸Mg(105.5kgのエプソム塩で代用できるが、その場合は初期水量を1777.4kgに減らす)、12.7kgのクエン酸、57.6kgのチノバル(Tinopal)5BMエキストラロンク。(チバガイギー社製)、68kgのウルトラマリンブルー粉末、169.6kgのThixo-Jel Ⅷ1(ベントナイト)、914kgのリンデ(Linde)水和ゼオライト4A(結晶水20%)、636.9kgの重炭酸Na、456.3kgの炭酸Na(ソーダ灰)と混合して作った。ミキサー速度を上げて高とし(場合によっては、ミックスが所望通りにブレンドされていないならば初期は中速に上げることができる)、189.6kgのケイ酸Na($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比=1:2.4)を399.2kgの47.5%水溶液として混合した。ついで全バッチの混合を約1時間(時には4時間)続けた。この間に約90.7~272.2kgの水が蒸発により失

われた(所望なら補給できる)。混合中、クラッチャースラリーは流動性のままであり、ゲル化、硬化、塊化しなかった。噴霧乾燥中に重炭酸塩は炭酸塩に一部分解するのでその量は噴霧塔操作条件に依存して変動した。

クラッチャーミックスの全成分が投入された約5分後にミックスをクラッチャーからポンプへ落下させ、約21kg/cm²の圧力で向流噴霧塔の頭部へポンプ輸送した(初期温度は約430℃、最終温度は約105℃)。得られた本質的に無垢の基材ビーズは嵩密度が約0.6~0.7g/ml、初期付着率が40%、粒径域が実質上、米国規格篩 ϕ 10~100メッシュ(整粒してこの範囲にする)、微細度(米国規格篩 ϕ 50通過)が約15%だった。含水量は約7%だった。自由流動性で、非粘性で、適度に多孔質で、しかもその表面は硬質で、過度に粘性になることなく有意割合の液状ノニオン洗剤を容易に吸収できた。

揺動噴霧乾燥ビーズの表面に、被加熱液状態で、常温でワックス状のノニオン洗剤〔ネオドール

(Neodol) 23-6.5かネオドール23-7〕を、最終製品が20%のノニオン洗剤を含むことになる量で噴霧して洗剤製品を作り、蛋白分解酵素(アルカラゼ)を粉末体で使って製品中の濃度を1.99%とした。香料を製品に噴霧して0.25%濃度とした。生成した洗剤製品は嵩密度が約0.7ないし0.8g/mlであり、27.3%のゼオライト(水和体)、20.1%のノニオン洗剤、17.8%の炭酸Na(その幾分かは重炭酸Naの分解で生成される)、12.7%の重炭酸Na、5.6%のケイ酸Na、5.45%の水、2.0%の酵素、1.7%の蛍光増白剤、1.5%の硫酸Mg、0.4%のクエン酸(塩体)、0.25%の香料、0.2%のウルトラマリンブルー、5.0%のベントナイト(Thixo-Jel)を含んでいた。作られた上記処方の洗剤はすぐれた重質洗濯洗剤であり、自動洗濯機で家庭の洗濯物を洗うのに特に役立つ。非粉化性で極度に自由流動性(このため細首のガラスボトルやプラスチックボトルに包装し、又、それから容易に小出しできる)なので物理的、審美的に有利かつ魅力的

である。前述の如くベントナイトを含む本発明の洗剤組成物はCaイオン結合率が有意に向上していることがわかったが、更に重要なことには、(かかる製品の普通濃度で、又、通常の洗濯温度で自動洗濯機で)洗われた洗濯物の付着物はベントナイトを含まない類似組成物より少なかった。この差は洗水硬度が高く(例えば炭酸Caとして200ppm)、洗水が冷たく、緩和な搅拌サイクルを用いる時に強まった。

対照実験では、クラッチャーミックスからベントナイトを除き、その代わりに均等量の炭酸Naと重炭酸Naを使い、添加材料の全量をベントナイト量と均衡させて基材ビーズを作った。本発明の洗剤組成物を作ったと同一の方法で上記クラッチャーミックスを噴霧乾燥して洗剤組成物にかえた。かかる“対照”製品は洗剤として役立つが、洗濯物への付着物は本発明の実験製品より多く、かつ、Ca結合率は低かった。同様に、対照ビーズ中のケイ酸塩量を10.7%に上げ、炭酸Naと重炭酸Naとの濃度を下げてこのケイ酸塩増量を

相殺すると、付着量は対照品の場合よりも悪かった。

常法でクラッチャーミックスを急速に作り、同じく急速にクラッチャーから吐出し(時にはわずか5分間で)、クラッチャーからわずか10分後にはポンプ輸送できる。しかし、本発明のミックスはゲル化や固化を起こすことなくクラッチャー中に少なくとも1時間は耐えられることが重要なことが多い。これは商業的生産ではかかる時間の操業休止が生ずることが時々あるからである。記述したクラッチャーミックスはゲル化や固化を起こすことなく(これは少なくとも一部には硫酸Mgやクエン酸加工助剤が含まれていることに起因する)4時間も(多くの場合はそれより相当多く)保持され得る。しかし、クラッチャーミックスのゲル化や硬化を防止するための他加工助剤でも代用でき、ある条件下ではその割合を下げて、又、一方ないし双方を除くこともできる。同じく、クラッチャーミックスの他のマイナー成分、例えば螢光増白剤と顔料、も除外でき、酵素と香料も最終生

成物から除外できるが、かかる材料は全て存在させることが大いに好ましい。クラッチャーミックス温度は例えば52℃に迄上昇するなどして変えることができ、様々な成分の割合を前記範囲内で±10%、±20%、±30%変えることができ、所望のビーズ、洗剤組成物となる使用可能なクラッチャーミックスを得られる。

無水硫酸Mgを用いる代わりに均等割合のエピソム塩を使用でき、様々な他成分を水溶液として添加できる(但し、それらと共に加えられる水の量を、クラッチャーに加えられる量から引く)。他の添加順位も使えるが、通常は、加工助剤を製造方法の初めに加え、ケイ酸塩を終りか終り近くに加えるのが望ましい。ゼオライト4Aの代わりにゼオライトX、Yを使用でき、他タイプのゼオライトAでもよい。本実施例の水和ゼオライト4Aの使用が好ましいが、様々な程度に水化したゼオライトを使用でき、場合によっては無水結晶ゼオライトや無晶ゼオライトも使用できる。前記範囲内のペントナイト量を例えば3%、10%に

変えてもやはり有用な製品が得られるが、洗濯物へのゼオライトの付着を防ぐにはそれより多割合のペントナイトを含むものが普通より有効である。しかし、商業的に用いられる割合は多数の因子に依存し、通常は、所望のゼオライト付着量軽減、他の洗剤組成物成分の所望のビルダーその他の機能的効果の間のバランスを表す。

実施例2

実施例1と同様な製品を作った。但し、低分子量(1000~2000)ポリアクリル酸塩をクラッチャーミックスへ添加(生成工程初期にペントナイト前に加えられる)して1%のポリアクリル酸塩〔アルコスパーセ(Alcosperse)107D〕を含む対応品を作った。ポリアクリル酸塩添加にみあう唯一の処方変更は、クラッチャーミックス中の重炭酸Naの均等量減少である。更に、作られたパッチはパイロットプラントクラッチャーを使ったものなので少なかった。噴霧乾燥(実施例1と同一方法で行った)で得た基材ビーズを、ポリアクリル酸塩が添加されている以外は実施例1

と同一タイプの最終洗剤品にかえた。この組成物をテストし、その特性を観察した。すぐれた自由流動性洗剤であり、実施例1に述べたタイプの対照品より洗濯物へのゼオライトの付着は少なかった。更に、アルコスパーセの存在により、作られたビーズの吸収性は有意に改良され、液状ノニオン洗剤(前述したエトキシ化アルコールタイプその他のタイプでよい)をより容易に吸収できた。しかも、ビーズと製品の嵩密度はそれ程下がっておらず、これは、相対的に嵩密度が高い濃厚粒状洗剤を作るのが望ましい時に意義ある。前記ポリアクリル酸塩がクラッチャーミックス中に存在すると噴霧乾燥操作性がよくなり、噴霧塔壁への付着により失われる物質は少ないことが発見された。これら加工上の利点は商業的生産速度を早め、規格外品の廃棄、再加工を避けられるので重要である。

実施例1と同様、本実施例での成分割合も前記限度内で変えても改良特性を持つ基材ビーズ、洗剤組成物を生成できた。前記ポリアクリル酸塩は

約1%が洗剤組成物で使う最適割合と思われるが、0.1~2%でも良好な結果が得られ、それより多い割合で使うとビーズの多孔性はより改良された。例えば、1%の代わりに0.5%、1.5%もポリアクリル酸塩の望ましい割合だった。場合によっては前記範囲内での高分子量(例、4000~5000)ポリアクリル酸塩の使用が望ましいが、大部分の場合に該範囲内の低割合が好ましい。実施例1と同じく、場合によっては加工助剤、香料、酵素、螢光増白剤、顔料を除くか変更できるが、かかる全ての場合において前記ゼオライト、炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩、ペントナイトをポリアクリル酸塩と共に基材ビーズ中に所定割合で存在し、ノニオン洗剤も最終洗剤組成物(他と同様に無リンタイプ)に存在する。

実施例3

パイロットプラント装置を使って23.37%の炭酸Na、16.64%の重炭酸Na、34.74%のゼオライト4A、13.64%のケイ酸Na($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比=1:2.4)、0.26%のウルトラマリ

等割合のエピソム塩で代用できた。水充填後に硫酸Mg、クエン酸、チノバル5BMエキストラコンク、ウルトラマリンブル-粉末、アルコスバース107Dをクラッチャーに加えた(ミキサーは比較的低速に維持)。その後リンデ(Linde)氷和ゼオライト4A(結晶水20%)、重炭酸Na、炭酸Naを充填した(ミキサーは低又は中速に維持)。ついでミキサー速度を高に上げ、ケイ酸Naを47.5%水溶液として加えた。ついで全パッチの混合を約1時間(場合によっては4時間という長時間の混合を行った)続けた。この間に相当割合(時には2~6%)の水が蒸発で失われることがあった。かかる水は所望なら補給できる。混合中、クラッチャーミックスは継続して流動性であり、ゲル化、硬化、塊化しなかった。

重炭酸塩分解は噴霧乾燥条件により変動するので重炭酸塩と炭酸塩の充填量もこれに応じて変えて所望の基材ビーズ組成物を得られた。

クラッチャーミックスの全成分が投入された約5分後にミックスをクラッチャーからポンプへ落

ンブル-、2.20%のチノバル5BMエキストラコンク(チバガイギー社製)、1.95%の硫酸Mg、0.32%のクエン酸(クエン酸Naとして存在)、1.29%の分子量が1000~2000のポリアクリル酸Na(アルコスバース107D)、5.64%の水からなる洗剤基材ビーズを作った。かかる製品は、50%の固体と50%の水(ケイ酸塩水溶液の形で加えられる水を含む)を含むパイロットプラントクラッチャーパッチをポリアクリル酸塩(その水溶液として使用する時にはアルコスバース107等を使う)及びエピソム塩(使用する場合)と共に噴霧乾燥することにより作られた。他の固体成分はクラッチャーミックスの残り50%をしめ、炭酸Naと重炭酸Naを除き基材ビーズと同一の相対割合で存在した。この場合に、重炭酸塩の1/3が炭酸塩に分解すると仮定して、これに比例して24.90部の重炭酸Naと17.84部の炭酸Naを使った。

クラッチャーへ充填した水は脱イオン水で27℃だった。充填した硫酸Mgは無水だったが、均

下させ、約21Kg/cm²に維持された圧力で向流噴霧塔の頂部へポンプ輸送した(初期温度は約430℃、最終温度は約105℃)。得られた本質的に無機の基材ビーズは嵩密度が約0.6~0.7g/ml、接着率が低く、粒径域が実質上、米国規格篩No.10~100メッシュ(整粒してこの範囲にする)であり、不適割合の微細物は含まなかった。ビーズの含水量は約5.6%だった。基材ビーズは自由流動性で、非粘性で、適度に多孔質で、しかも所望の物理的強度を有し、過度に粘性になることなく、それに噴霧される高割合(例、2~5%ないしそれ以上)の液状ノニオン洗剤を容易に吸収できた。

得られた基材ビーズの所望特性に加え、噴霧塔の内壁への生成物の付着はポリアクリレート塩が処方物に存在しない時よりも少ない(多くの場合に約20~50%少ない)ことが特筆される。塔処理量は増大し、製品の微粉含量は減ったと思われる。付着量、微粉生成量の減少の故に必要な再循環割合は有意に低下した。

振動噴霧乾燥ビーズの表面に、被加熱液状態で、常温でワックス状のノニオン洗剤〔ネオドール (Neodol) 23-6.5かネオドール23-7〕を、最終製品が20.7%のノニオン洗剤を含むことになる量で噴霧して洗剤製品を作り、蛋白分解酵素(アルカラーゼ)を粉末体で使って製品中の濃度を1.32%とした。香料を製品に噴霧して0.25%濃度とした。生成した洗剤製品は嵩密度が0.7g/mlであり、27.0%のゼオライト(水和体)、20.7%のノニオン洗剤、18.17%の炭酸Na(その幾分かは重炭酸Naの分解で生成される)、12.9%の重炭酸Na、10.6%のケイ酸Na、43.9%の水、1.32%の酵素、1.71%の蛍光増白剤、1.51%の硫酸Mg、0.25%のクエン酸(塩体)、0.25%の香料、0.2%のウルトラマリンブルー、1.0%のポリアクリル酸Naを含んでいた。作られた上記処方の洗剤はすぐれた重質洗濯洗剤であり、自動洗濯機で家庭の洗濯物を洗うのに特に役立つ。非粉化性で極度に自由流動性(このため細首のガラスボトルやプラスチックボトルに包装し、

又、それから容易に小出しできる)なので物理的、審美的に有利かつ魅力的である。ポリアクリル酸塩を含まない類似組成物との比較テストで、本発明の組成物は木綿、ポリエステル-木綿混紡、ポリエステルその他の合成繊維織物等の様々なテスト織物で様々なテスト土壌、汚れてテストした時に改良された土壌除去・汚れ除去活性を示した。汚れ除去については、多くの場合において、ポリアクリル酸塩は汚れに対しそれより多量のより高価な酵素(普通、汚れ除去作用においてより特異的であり、多くの洗濯物で見い出される複合汚染に対してはそれ程有効でない)より有効であることが多いことがわかっている。ポリアクリル酸塩を含む本発明の組成物はすぐれた抗再付着効果をも示し、洗濯物が除去土壌の再付着により汚れるのを防ぐのを助けている。

製造法は実施例1と同一でよく、該実施例に記載の様々な加工助剤、アジュバントを使用できる。又、特定のアジュバントは実施例1に記載の如く除いてもよい。

クラッチャー-ミックス温度は例えば52℃に達上昇するなどして変えることができ、様々な成分の割合を前記範囲内で±10%、±20%、±30%変えることができ、所望のビーズ、洗剤組成物となる使用可能なクラッチャー-ミックスを得られる。様々な化合物を水溶液として添加できる(但し、それらと共に加えられる水の量を、クラッチャーに加えられる量から引く)。他の添加順位も使える。ゼオライト4Aの代わりにゼオライトX、Yを使用でき、他タイプのゼオライトAでもよい。本実施例の水和ゼオライト4Aの使用が好ましいが、様々な程度に水和したゼオライトを使用でき、場合によっては無水結晶ゼオライトや無晶ゼオライトも使用できる。前記範囲内のポリアクリル酸塩量を例えば基材ビーズ中1%、1.7%に変えてもやはり有用な製品が得られるが、洗淨、ノニオン洗剤吸収、改良塔処理条件の促進にはそれより多割合のポリアクリル酸Naを含むものが普通より有効である。有効性が高濃度では低下し、収量が経済的に望ましくないで約2%以

上のポリアクリル酸塩の使用は普通望ましくない。

実施例4

実施例3と同様な製品を、アルコスバース107〔ポリアクリル酸Naの溶液であり、該塩の分子量は約1000ないし1000~2000であり、固体含量が30%の澄明琥珀色液である〕を使って作った。アルコスバース107の使用割合は、固体含量が実施例1で使ったアルコスバース107Dと均等となるものにした。アルコスバース107の代わりに、固体基準で相当する量のアルコスバース104(25%固形分)、149(40%固形分)を使ったが、107型製品での結果の方がよく、それゆえアルコスバース107が好ましい。実施例3に比べて処方でも加工法でもそれ以外の有意な変更は行なわなかった。

作ったクラッチャー-ミックスの噴霧乾燥で得た基材ビーズを、ネオドール23-6.5をノニオン洗剤を使って前記方法で最終製品にかえた。アルコスバース107を使って作った製品はすぐれた無リン洗剤であり、ビルダー入り重質洗濯洗剤

として役立ち、液体の化粧メーキャップ品、合成
 皮脂（スパングラ型）その他の様々な汚れに対
 して有効であった。10人からなるテストパネル
 もアルコスパーズ107を含まない対応品よりか
 かる製品を有意に好んだ。同様な優先性が洗濯物
 の装置での測定値により示された。前記テストを
 木綿、ダクロン-木綿、ナイロン織物で行った。
 テスト条件は、150 ppmの硬水での機械的洗浄；
 洗浄組成物濃度0.07重量%；水温49℃だった。

実施例3で述べたと同一の加工上の利点、例え
 ばクラッチャー中での材料のすぐれた分散性と製
 品の清浄噴霧、が観察された。本基材ビーズは測
 定によると対照品（ポリアクリル酸塩を含まない）
 より多孔性が高かった。しかも、嵩密度は数%
 （例えば3%）以上には下らず、これはかかる
 濃厚品にとって重要である。同様な結果を、様々
 な他の必須成分の処方量をそれらの割合を明示範
 囲内に保持しながら±15%、±30%変動させ
 ても得られた。更に同様な結果を、水和度が様々
 （例えば15%、22%）の他ゼオライトAを使

い、分子量域が1000~5000のポリアクリ
 ル酸塩を使っても得られた。かかるポリアクリル
 酸塩は完全ないし少くとも約50%中和された
 Na塩が好ましいが、それより中和度の低いもの
 も使用できた。

本明細書に報告したものと同様な結果は、螢光
 増白剤、香料、酵素、加工助剤（クエン酸と硫酸
 Mg）を除いても得られるが、かかる場合には、
 噴霧乾燥をクラッチャー-ミックス製造後すぐに行
 ってかかるミックスがクラッチャー中で硬化しな
 い様に注意すべきである。更に、明白なことでは
 あるが、除外された材料の個々の貢献性は失われ
 るが、製品は依然として、前述の如く、良好な洗
 濯洗剤であり、クラッチャー-ミックスは分散性が
 良く、容易に乾燥し、又、基材ビーズは孔質性が
 改良されていた。

実施例5

噴霧乾燥して本発明の基材ビーズに変えるため
 の、水溶性クイ酸塩を含まない4536Kgパッチ
 のクラッチャー-ミックスを、クラッチャーに約

27℃の2132Kgの脱イオン水を加え、ついで、
 まざクラッチャーで低速混合しながら47.2Kgの
 テノパル（Tinopal）5BMエキストラコンク、
 （チバガイギー社製）、5.9Kgのウルトラマリン
 ブルー粉末、3.2Kgのポリアクリル酸Na（アル
 コスパーズ 107D）、957.5Kgのリンデ
 （Linde）水和ゼオライト4A（結晶水20%）、
 283.5KgのThixo-Jel Ⅱ（ベントナイト）、
 714.4Kgの重炭酸Na（工業用）、351.1Kgの
 炭酸Na（天然ソーダ灰）、41.3Kgの二酸化チタ
 ン（アナターゼ）と混合して作った。様々な成分
 の混合中にミキサー速度を中に上げ、最後に高と
 し、全成分の添加（約15分かかった）後に混合
 を約1時間（時には4時間）続けた。この間に約
 90.7~272.2Kgの水が蒸発により失われた
 （所望なら補給できる）。混合中、クラッチャー
 スラリーは流動性のままであり、ゲル化、硬化、
 塊化しなかった。噴霧乾燥中に重炭酸塩は炭酸塩
 に一部分解するのでクラッチャー-処方物中の重炭
 酸塩、炭酸塩の量は噴霧塔操作条件に依存して変

動した。

クラッチャー-ミックスの全成分が投入された約
 5分後にミックスをクラッチャーからポンプへ落
 下させ、約2.1Kg/cm²の圧力で向流噴霧塔の頭部
 へポンプ輸送した（初期温度は約430℃、最終
 温度は約105℃）。得られた本質的に無機の基
 材ビーズは嵩密度が約0.6~0.7g/ml、初期接
 着率が10%未満、粒径域が実質上、米国規格篩
 Ⅱ10~60メッシュ（整粒してこの範囲にする）、
 微細度（米国規格篩Ⅱ50通過）が約15%だっ
 た。ビーズの含水量は1~10%だった。自由流
 動性（流量80%）で、非粘性で、適度に多孔質
 で、しかもその表面は硬質で、過度に粘性になる
 ことなく有意割合の液状ノニオン洗剤を容易に吸
 収できた。

揺動噴霧乾燥ビーズの表面に常温でワックス状
 のノニオン洗剤を噴霧して洗剤製品を作った。ネ
 オドール（Neodol）23-6.5を使ったがネオド
 ール23-7かネオドール25-7で代用できた。
 ノニオン洗剤は被加熱状態（約45℃）にあった。

最終製品が20%のノニオン洗剤を含むことになる量で噴霧した。蛋白分解酵素(アルカラーゼ)を粉末体で使って製品中の濃度を1.5%とし、香料を製品に噴霧して0.25%濃度とした。生成した洗剤製品は嵩密度が約0.7ないし0.8g/mlであり、32.45%のゼオライト(水和体)、19.7%のノニオン洗剤、18.5%の炭酸Na(その幾分かは重炭酸Naの分解で生成される)、13.5%の重炭酸Na、1.3%の水、1.4%の酵素、1.6%の螢光増白剤、0.25%の香料、0.2%のウルトラマリンブルー、5.0%のペントナイト(Thixo-Jel)、0.1%のポリアクリル酸Na、1.4%の二酸化チタンを含んでいた。作られた上記処方洗剤はすぐれた重質洗濯洗剤であり、自動洗濯機で家庭の洗濯物を洗うのに特に役立つ。非粉化性で極度に自由流動性だった。前述の如くペントナイトを含む本実施例の洗剤組成物はCaイオン結合率が有意に向上していることがわかったが、更に重要なことには、自動洗濯機で洗われた洗濯物の付着物は、特に洗濯物をライン乾燥する時には、

ペントナイトを含まず、ケイ酸ナトリウムが噴霧乾燥基材ビーズ中に存在する類似組成物より少なかった。この差は洗水硬度が高く(例えば炭酸Caとして200ppm)、洗水が冷たく、緩和な搅拌サイクルを用いる時に強まった。

実施例1に記載されている様な製造方法(変更点も含む)を進行し、特定のアジュバントは実施例1に前述の如く除外できた。様々な成分の割合を前記範囲内で±10%、±20%、±30%変えることができ、所望のビーズ、洗剤組成物となる使用可能なクラッチャーミックスを得られる。クラッチャーミックス固体含量は前記範囲内で例えば45%、65%に変えることができ、良好な混合、噴霧乾燥が得られた。ゼオライト4Aの代わりにゼオライトX、Yを使用でき、他タイプのゼオライトAでもよい。本実施例の水和ゼオライト4Aの使用が好ましいが、様々な程度に水和したゼオライトを使用でき、場合によっては無水結晶ゼオライトや無晶ゼオライトも使用できる。ペントナイト量を前記範囲内で例えば10%、17%に変

えてもやはり有用な製品が得られるが、洗濯物へのゼオライトの付着を防ぐにはそれより多割合のペントナイトを含むものが普通より有効である。

本発明の、溶解性ケイ酸塩が少く存在しない洗剤組成物で特筆される、洗濯物への付着物の減少という改良点は、前記製品をそれと本質的に同一処方の対照生成物(ペントナイトは存在せず、約8%のケイ酸Naを含む)との対比でテストすることにより実証された。かかる評価ではワールプールサッソセーブ(Whirlpool Suds Save)型洗濯機を使い、洗濯期間は静かな洗濯サイクルで8分とした。洗剤組成物濃度は0.06%であり、洗水の(Ca+Mg)混成硬度は炭酸Ca換算で200ppmであり、水温は24℃だった。洗濯品目は次の通りだった。

木綿100%；ポリエステル100%；アセテート85%+ナイロン15%；ポリエステル65%+木綿35%。

洗濯物を湿時とライン乾燥後に観察した。いづれの場合も付着物は観察されなかった。対照処方

の洗剤組成物をテストした時には全てのテスト品に中程度の付着物が観察された。

前記の実用的付着テストの結果はテスト材デニムへの付着量を量ることにより実証した。かかるテストでは、本発明の洗剤組成物をデニム材サンプルを通して伊通した(洗剤は0.12%濃度の溶液-サスペンションとして24℃の硬水(CaCO₃として200ppm)に入れた)。布への付着量を記録し、対照テストでの結果と比較した。かかるテストで、対照品に比較しての付着率は約75%(これは有意な改良と考えられる)だった。

洗剤製品の粘着性を測定する前記接着テストでは10gの基材ビーズ(場合によっては洗剤組成物)を2枚の時計皿の間に均一に配置した。両時計皿は直径が約2.3cmであり、上側時計皿の上面に500gのおもりを置いた(両時計皿は側面がせり上がった凹形だった)。約5分放置後におもりと上側時計皿を取り除き、下側時計皿を反転し、それに付着したままの製品の重さをはかった。接着率はこの時計皿に残留した製品のg数を10で

割り、100を掛けたものである。

流動指数は流動テスト〔基材ビーズ（時には最終製品）と標準オタワ砂（-20+60、米国規格箇）の容量流速を、1.9ℓメイソン(Mason)ジャーのキャップに取り付けられたノズルの2.2cm直径孔を通して該ジャーから完全に吐出されるに必要な時間の測定により比較した〕で得たものである。この指数は砂流動時間をテスト品流動時間で割ったものであり、%として表示される。

実施例6

規模を下げて実施例5の実験をくり返した。ポリアクリル酸塩はクラッチャーミックス中に存在させなかった。噴霧塔の処理速度は相当に低下し、基材ビーズのノニオン洗剤吸収能も低かった（即ち、作られた製品は同一割合のノニオン洗剤を使いならば若干高粘性となる）。しかし、クラッチャーミックスはクラッチャー中では凍結せず、基材ビーズは噴霧乾燥で製造でき、生成された洗剤組成物は、ノニオン洗剤含量が低く（例えば17%）で流動性、非粘着性は維持できなくても有用

な製品であり、満足すべき流動性を持っていた。

実施例7

実施例5の方法をくり返した。但し、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 比が1:2.4のケイ酸Na 2%を固形分47.5%の水溶液としてクラッチャーに加えた。製品は通常の製法ではクラッチャー中でゲル化しなかったが、保持時間が通常より長い時には硫酸Mgとクエン酸を加工助剤として使ってゲル化や凍結を防ぐのが望ましい。更に、作られた洗剤組成物は洗濯物への付着量が少なく、これは洗濯物の色が暗色の時はより明白になる。

実施例8

実施例5の実験をくり返した。但し、5%の含水ケイ酸Na粉末〔ブリテシル(Britesil)〕を酵素粉末と共に後添加した。かかる後添加ケイ酸塩は洗濯物へのゼオライト付着を有意に高めるとは思われず、又、洗濯機のAl部分の腐食防止、硬水軟化、洗剤ビルダー効果を助けた。

実施例9

実施例5の方法をくり返した。但し、クラッチ

ャーミックス、基材ビーズ中には水、ゼオライト、ペントナイト、炭酸Na、重炭酸Na、ポリアクリル酸Naのみを存在させ、ノニオン洗剤のみを後添加した。得られた製品は満足すべき洗浄性を持っていたが、香料不足のため、審美的理由から商業的には許容されるものではなかった。又、酵素が存在しないために洗浄性は悪く、ウルトラマリンブルー、螢光剤に起因するブルー化効果、増白効果はなかった。

第1頁の続き

優先権主張 ③1981年2月26日③米国(US)
③238620
③1981年7月1日③米国(US)
③279550

特許出願人 コルゲート・パームリア・カンパニー

代理人 弁理士 湯 淺 恭 三
(外2名)